

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Dezember 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/77107 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09G 1/02,
C09K 3/14, C23F 3/00, H01L 21/306, 21/321

81667 München (DE). UNGER, Eugen [DE/DE]; Mathias-Claudiusstrasse 3H, 86161 Augsburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01911

(74) Gemeinsamer Vertreter: INFINEON TECHNOLOGIES AG; c/o Zimmermann & Partner, Postfach 33 09 20, 80069 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Juni 2000 (14.06.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 27 286.7 15. Juni 1999 (15.06.1999) DE

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): INFINEON TECHNOLOGIES AG [DE/DE]; St.-Martin-Strasse 53, 81541 München (DE).

— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BEITEL, Gerhard [DE/DE]; Linprunstrasse 44, 80335 München (DE). SÄNGER, Annette [DE/DE]; Rosenheimerstrasse 79,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 00/77107 A1

(54) Title: ABRASIVE SOLUTION AND METHOD FOR CHEMICALLY-MECHANICALLY POLISHING A PRECIOUS METAL SURFACE

(54) Bezeichnung: SCHLEIFLÖSUNG UND VERFAHREN ZUM CHEMISCH-MECHANISCHEN POLIEREN EINER EDEL-METALL-OBERFLÄCHE

(57) Abstract: The invention relates to an abrasive solution and a method for chemically-mechanically polishing a precious metal surface. The inertness of the precious metal surface is efficiently reduced by adding a complexing agent.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Schleiflösung und ein Verfahren zum chemisch-mechanischen Polieren einer Edelmetall-Oberfläche, wobei durch den Zusatz eines Komplexbildners die Inertheit der Edelmetalloberfläche wirksam herabgesetzt wird.

Beschreibung

Schleiflösung und Verfahren zum chemisch-mechanischen Polieren einer Edelmetall-Oberfläche

5

Die Erfindung betrifft eine Schleiflösung und ein Verfahren zum chemisch-mechanischen Polieren einer Edelmetall-Oberfläche, bei dem eine verbesserte Abtragsrate erzielt wird.

10

In herkömmlichen DRAM-Speicherbausteinen kommt als Speicher-dielektrikum Siliziumoxid/Siliziumnitrid zum Einsatz. Die immer weitere Zunahme der Speicherdichte bei DRAM-Speicherbausteinen sowie die Entwicklung von sogenannten nichtflüchtigen Speichern (FRAM= Ferroelectric Random Access Memory) erfordert den Einsatz von neuartigen para- oder ferroelektrischen Speicherdielektrika. Beispielsweise kommen Bariumstrontiumtitanat (BST, $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$) oder Bleizirkonat (PZT, $\text{Pb}, (\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$) oder auch Strontiumbismuttantalat (SBT, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) zum Einsatz.

20

Leider bedingt die Verwendung der neuen Para- und/oder Ferroelektrika auch die Verwendung neuer Elektroden- und/oder Barrierematerialien. Wegen ihrer guten Oxidationsbeständigkeit und/oder der Ausbildung elektrisch leitfähiger Oxide gelten 4d und 5d Übergangsmetalle, insbesondere Platinmetalle (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) sowie deren Oxide als aussichtsreiche Kandidaten, die dotiertes Silicium/Polysilicium als Elektrodenmaterial und z.B. Titannitrid als Barrierematerial ersetzen können. Insbesondere Platin selbst wird bei der Entwicklung innovativer DRAM und FRAM-Speicher vielfach als Elektrodenmaterial eingesetzt.

25

30

Es hat sich herausgestellt, daß diese chemisch sehr inerten Elektrodenmaterialien mit den bisher bekannten herkömmlichen Schleiflösungen (Slurry) zum chemisch-mechanischen Polieren (chemo mechanical polishing, CMP) einer Edelmetalloberfläche,

35

die Schleifeteilchen wie z.B. Al_2O_3 , SiO_2 und/oder Ceroxid etc. enthalten und mit organischen Flüssigkeiten wie Glycerin und/oder Polyalkoholen oder Glycerin/Polyalkohol/Wasser Gemischen eine Suspension bilden, nur sehr schwer zu polieren sind. Dies kommt daher, daß der Poliervorgang hier in erster Linie auf mechanische Weise erfolgt wodurch nur ein geringer Abtrag erreicht wird. Derartige Schleiflösungen sind beispielsweise aus US 5,527,423; US 5,728,308; US 5,244,534; US 5,783,489; Hoshino et al., "Chemical-Mechanical Polishing of Metalorganic Chemical-Vapor-Deposited Gold for LSI Interconnection", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 (1993), S. L392-L394 sowie aus dem Fachbuch von Steigerwald et al., "Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials", Wiley 1997 bekannt.

Allgemein wird bei bekannten Schleifenverfahren für unedlere Metalloberflächen (wie z.B. Wolfram) der Slurry noch ein Oxidationsmittel zugesetzt, um die Metalloberfläche zu oxidieren und so durch eine zusätzliche chemische Komponente den Poliervorgang zu beschleunigen. Bei den genannten neuen Elektrodenmaterialien sind die herkömmlichen Slurries wegen deren niedriger Abtragsrate praktisch nicht verwendbar, weil die zu schleifende Oberfläche chemisch inert ist und die zugesetzten Oxidationsmittel, wenn überhaupt, nur sehr langsam abreagieren. Der Abtrag erfolgt so in erster Linie auf mechanische Weise. Dies kann aufgrund des geringen Abtrags zu sehr langen Prozesszeiten führen, bis - beispielsweise - eine Planarisierung einer Elektrode für eine Gigabit DRAM Speicherzelle mit CMP durchgeführt ist. Ferner besteht die Gefahr der Bildung von Defekten (Kratzer) auf der zu polierenden Oberfläche.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, eine Schleiflösung und ein Verfahren zum chemisch mechanischen Polieren einer Edelmetalloberfläche mit verbesserten Abtragsraten zur Verfügung zu stellen.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb eine Schleiflösung zum chemisch mechanischen Polieren einer Edelmetalloberfläche, die neben Schleifpartikeln in organischer und/oder wässriger Suspension noch ein Oxidationsmittel und/oder einen Komplexbildner enthält. Außerdem ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zum chemisch mechanischen Polieren einer Edelmetalloberfläche, bei dem das Oxidationspotential des Edelmetalls in der Schleiflösung über die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen dem Edelmetall in elementarer und in ionogener (komplexierter) Form erniedrigt wird.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird als Oxidationsmittel zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Ozon, Wasserstoffperoxid und Peroxodisulfat, Hypochlorit, Chlorat, Perchlorat, Bromat, Jodat, Permanganat, Chromat, Eisen(III)verbindungen, wie z.B. $\text{Fe}(\text{A})_3$ mit $\text{A} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, (\text{NO}_3)$ und/oder $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; Cer(IV)verbindungen, wie z.B. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$; Königswasser, Chromschwefelsäure eingesetzt. Manche Oxidationsmittel können auch in Kombination als Gemisch eingesetzt werden.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird als Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), ein Kronenether, ein stickstoffhaltiger Makrocyclus, wie z.B. ein Derivat des 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecans, Zitronensäure, Chlorid, Bromid und/oder Cyanid (die drei letzten in Form eines ihrer Salze) eingesetzt. Auch Phosphane, Phosphonate und Phosphinate sind als Komplexbildner für stabile Edelmetallkomplexe, die gebraucht werden, damit sich das Reaktionsgleichgewicht verschiebt, einsetzbar.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform enthält die Schleiflösung zusätzlich noch Tenside, die die Oberflächenspannung der Lösung herabsetzen und damit die Reinigung der polierten Oberflächen erleichtern. Die Tenside haben keinen Einfluß auf die gebildeten Komplexe, sie können jedoch die Benetzbarkeit der zu polierenden Oberflächen erhöhen so daß Komplexbildner

sowie Oxidationsmittel besser mit der Metalloberfläche bzw. mit mechanisch von der Oberfläche entfernten Metallteilchen in Kontakt treten können.

- 5 Bei dem Verfahren wird durch Einsatz geeigneter Komplexbildner das Gleichgewicht zwischen dem Edelmetall in elementarer Form und seinen Ionen in der Lösung zugunsten der Neubildung von Ionen (z.B. Pt^{2+}) verschoben. Das Oxidationspotential des Edelmetalls in der Lösung wird durch die Verringerung der Metallionenkonzentration durch Komplexierung abgesenkt, so wie
10 das z.B. bei der Auflösung metallischen Goldes durch Cyanidlauge geschieht. Bei einem Edelmetall mit erniedrigtem Oxidationspotential ist eine chemisch mechanische Politur schneller abgeschlossen, weil eine Reaktion der Oberfläche sowie
15 abgetragener Teilchen des Edelmetalls mit dem eingesetzten Oxidationsmittel schneller abläuft oder erst ermöglicht wird. Ferner wird der Einsatz von schwächeren, weniger aggressiven Oxidationsmitteln möglich. Dies wiederum wirkt sich u.U. vorteilhaft auf die Lebensdauer von Anlagen sowie Arbeitsschutzmaßnahmen aus.
20

Die Komplexbildner halten ferner das abgetragene Edelmetall in Lösung, so daß Redepositionen des abgetragenen Metalls oder von Metallverbindungen verhindert werden.

- 25 Die Wahl des Komplexbildners ist von der Art der zu polierenden Oberfläche abhängig. Der Komplexbildner soll die Metallatome, die an der Oberfläche des zu polierenden Elements sitzen, sowie abgetragene Metallatome schnell und dauerhaft (als
30 Metallionen) binden.

- Zu jedem Edelmetall und jeder Edelmetallegierung, die vorliegend als Material des zu polierenden Elements in Frage kommen, gibt es in der Literatur viele Angaben über gute Komplexbildner in saurem oder basischem Milieu. Seit langem bewährt sind mehrzählige Liganden (wie z.B. das EDTA), die über
35

den Chelateffekt geeignet sind, Metallionen schnell und dauerhaft in Lösung zu halten.

Der gebildete Komplex und der freie Komplexbildner sind inert und gut löslich in der Schleiflösung zum chemisch mechanischen Polieren einer Edelmetalloberfläche.

Unter der Bezeichnung „Edelmetall“ wird vorliegend nicht nur ein reines Edelmetall (Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) verstanden, sondern jedes Metall und/oder jede Legierung mit einem Normalpotential an der Oberfläche unter Standard-

Bedingungen von größer/gleich Null. Insbesondere gedacht ist an Platin und Iridium, z.B. beim Einsatz als Elektroden und/oder Barrierematerialien in Gigabit DRAM Speicherzellen und/oder bei der Entwicklung von nichtflüchtigen FRAM Speichern (FRAM = Ferroelectric Random Access Memory).

Patentansprüche

1. Schleiflösung zum chemisch mechanischen Polieren einer Edelmetalloberfläche, die neben Schleifpartikeln in organischer und/oder wässriger Suspension noch ein Oxidationsmittel und/oder einen Komplexbildner enthält.
5
2. Schleiflösung nach Anspruch 1, die als Oxidationsmittel Sauerstoff, Ozon, Wasserstoffperoxid, Peroxodisulfat, Hypochlorit, Chlorat, Perchlorat, Bromat, Jodat, Permanganat, Chromat, Eisen(III)verbindungen, Königswasser und/oder Chromschwefelsäure enthält.
10
3. Schleiflösung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, die als Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), einen Kronenether, stickstoffhaltige Makrocyclen, Zitronensäure, Chlorid, Bromid und/oder Cyanid enthält.
15
4. Schleiflösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, die noch ein Tensid enthält.
20
5. Verfahren zum chemisch mechanischen Polieren einer Edelmetalloberfläche, bei dem das Oxidationspotential des Edelmetalls in der Schleiflösung über die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen dem Edelmetall in elementarer und in ionogener und/oder komplexierter Form erniedrigt wird.
25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/DE 00/01911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09G1/02 C09K3/14 C23F3/00 H01L21/306 H01L21/321

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09G C09K C23F H01L C23G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 831 136 A (CABOT CORP.) 25 March 1998 (1998-03-25) cited in the application abstract page 5, line 34-40 page 5, last paragraph ---	1-4
X	EP 0 846 742 A (CABOT CORP.) 10 June 1998 (1998-06-10) page 5, line 43-48; claims 9-11 ---	1-4
X	EP 0 905 754 A (SEZ SEMICONDUCTOR-EQUIPMENT) 31 March 1999 (1999-03-31) claims 21-24 -----	1,2

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2000

Date of mailing of the international search report

27/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/01911

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 831136 A	25-03-1998	US 5783489 A	21-07-1998
		US 6033596 A	07-03-2000
		US 6039891 A	21-03-2000
		AU 4589897 A	17-04-1998
		CN 1238812 A	15-12-1999
		JP 10226784 A	25-08-1998
		WO 9813536 A	02-04-1998
EP 846742 A	10-06-1998	US 5954997 A	21-09-1999
		AU 5373998 A	03-07-1998
		JP 11021546 A	26-01-1999
		WO 9826025 A	18-06-1998
EP 905754 A	31-03-1999	JP 11162930 A	18-06-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01911

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09G1/02 C09K3/14 C23F3/00 H01L21/306 H01L21/321

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09G C09K C23F H01L C23G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 831 136 A (CABOT CORP.) 25. März 1998 (1998-03-25) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 5, Zeile 34-40 Seite 5, letzter Absatz ----	1-4
X	EP 0 846 742 A (CABOT CORP.) 10. Juni 1998 (1998-06-10) Seite 5, Zeile 43-48; Ansprüche 9-11 ----	1-4
X	EP 0 905 754 A (SEZ SEMICONDUCTOR-EQUIPMENT) 31. März 1999 (1999-03-31) Ansprüche 21-24 -----	1,2

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01911

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 831136 A	25-03-1998	US 5783489 A	21-07-1998
		US 6033596 A	07-03-2000
		US 6039891 A	21-03-2000
		AU 4589897 A	17-04-1998
		CN 1238812 A	15-12-1999
		JP 10226784 A	25-08-1998
		WO 9813536 A	02-04-1998
EP 846742 A	10-06-1998	US 5954997 A	21-09-1999
		AU 5373998 A	03-07-1998
		JP 11021546 A	26-01-1999
		WO 9826025 A	18-06-1998
EP 905754 A	31-03-1999	JP 11162930 A	18-06-1999

